

AC

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-108557

(43)Date of publication of application : 28.04.1997

(51)Int.Cl.

B01F 7/16

B01D 9/02

B01D 9/02

B01D 9/02

B01F 1/00

C08F 2/00

C08G 85/00

(21)Application number : 07-293647

(71)Applicant : SUMITOMO HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 16.10.1995

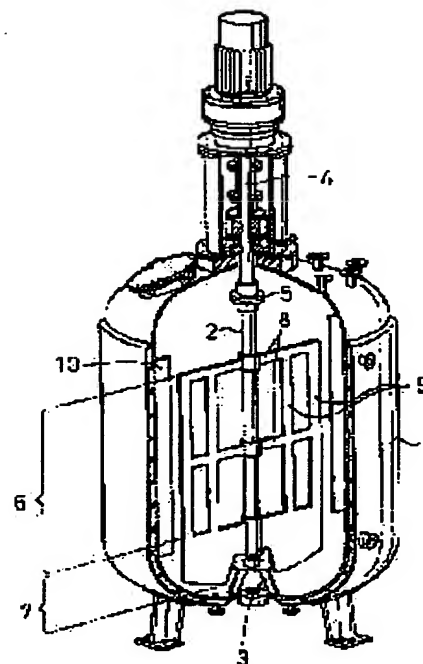
(72)Inventor : YATOMI RYUICHI  
SATO HITOMI

## (54) AGITATION TREATMENT METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the properties, stability, and by-product reduction, etc. of a product by setting a bottom paddle in the lower part of a rotary shaft which is arranged at the center of a vertical cylindrical agitation tank, and carrying out the treatment of the mixing, dissolution, crystallization, polycondensation reaction, etc. of fluid to be agitated with the use of an agitator in which a lattice blade is set on its upper side.

**SOLUTION:** One end of an agitation shaft 2 which is installed in the middle of a cylindrical agitation tank 1 is supported in the tank bottom part through bearings 3, and the other end is connected with a driving device 4 on the top of the tank through a coupling 5. Two bottom paddles 7 are set in the lower end part of the agitation shaft 2, and the lower end parts of the paddles 7 are contacted slidingly with the bottom wall surface of the agitation tank 1. A lattice blade 6 consisting of an arm part 8 and a strip 9 is set in a part upper than the bottom paddle 7 of the agitation shaft 2, liquid is sheared and fractionized during rotation by the lattice blade 6, the liquid which is fractionized by minute swirls generated on the rear side of each component member is mixed. Moreover, several plane baffle plates 10 are installed on the side wall surface of the agitation tank 1 at intervals.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

USPS EXPRESS MAIL

EV 636 851 9.16 US

MAR 24 2006

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

USPS EXPRESS MAIL  
EV 636 851 9.16 US  
MAR 24 2006

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-108557

(43) 公開日 平成9年(1997)4月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 F 7/16			B 0 1 F 7/16	F
B 0 1 D 9/02	6 0 2		B 0 1 D 9/02	6 0 2 B
	6 0 3			6 0 3 B
	6 2 5			6 2 5 E
B 0 1 F 1/00			B 0 1 F 1/00	E
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-293647

(22) 出願日 平成7年(1995)10月16日

(71) 出願人 000002107

住友重機械工業株式会社

東京都品川区北品川五丁目9番11号

(72) 発明者 彌富 隆一

愛媛県東予市今在家1501番地 住友重機械  
工業株式会社東予製造所内

(72) 発明者 佐藤 仁美

愛媛県東予市今在家1501番地 住友重機械  
工業株式会社東予製造所内

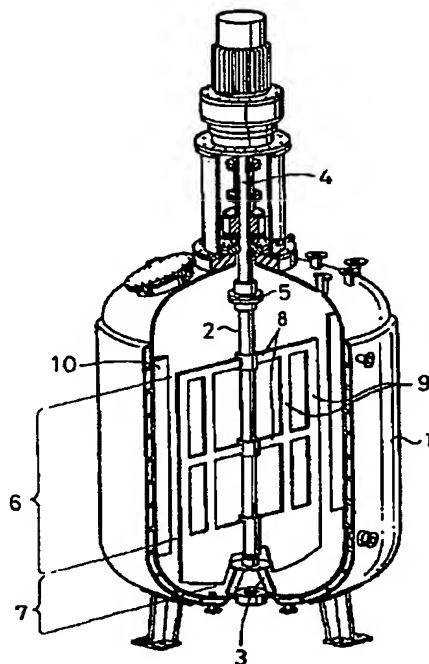
(74) 代理人 弁理士 染川 利吉

(54) 【発明の名称】 攪拌処理方法

(57) 【要約】

【目的】 攪拌槽の均一混合特性に優れた結合特殊翼が、単に均一混合性のみでなく、実際の攪拌運転において製品の性状、安定性および副生成物の低減等プロセス上の改善効果があることを見い出し、この結合特殊翼を採用した攪拌装置によって従来のバドル翼では得られない性状の各種製品を得るのを可能とし、かつ、槽内付着物等の操業上の問題点をなくした攪拌処理方法を提供する。

【構成】 縦形円筒攪拌槽の中心に槽外から回転可能な回転軸が配置され、該軸の下部に、該攪拌槽の底壁面と僅かな間隙をもって平板状のボトムバドルが装着され、該ボトムバドルの上側に、縦材と横材から成る格子翼が装着された攪拌機を用いて、被攪拌流体の混合、溶解、晶析、重縮合反応等の処理を行い、これらの処理に応じて被攪拌流体の粒子径、液滴径その他濃度等を制御するようにした。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 豎形円筒攪拌槽の中心に槽外から回転可能な回転軸が配置され、該軸の下部に、該攪拌槽の底壁面と僅かな間隙をもって平板状のボトムバドルが装着され、該ボトムバドルの上側に、縦材と横材から成る格子翼が装着された攪拌機を用いて、被攪拌流体の混合、溶解、晶析、重合反応等の処理を行い、これらの処理に応じて前記被攪拌流体の粒子径、液滴径その他濃度等の制御を行うことを特徴とする攪拌処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種の被処理流体、半流体、粉体等の攪拌処理方法に関し、特に槽内の各種流体、半流体をボトムバドルと格子翼から成る組合せ翼によって攪拌しつつ溶解、重合、縮合等の反応処理を行う流体処理方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 各種流体、半流体等の攪拌処理は一般に、攪拌槽に処理物を投入し、該攪拌槽内の中心に設けた攪拌翼の回転に伴って槽内の処理物（被攪拌物質）に旋回流と上下循環流を生じさせて攪拌を行う。攪拌効果を高めるため攪拌翼の形状に種々の工夫が凝らされ、例えばバドル翼、タービン翼、プロペラ翼等があり、また翼下部を平板状のボトムバドルとし、中央～上部を縦材と横材から成る格子翼としたものも開示されている（例えば特公平1-37173号）。

【0003】 攪拌処理の形態としては、例えば低粘度域および中粘度域での処理物の混合、固体粒子の処理物中への懸濁、分散、処理物中への気体の分散、処理物の除熱等があり、また単に槽内処理物の均一化のみでなく、これによって各種の化学反応、濃縮、抽出、溶解、析出、熱交換等多種のプロセス上の目的を有している。

【0004】 従来の攪拌処理は一般にはバドル翼、特に多段バドル翼による攪拌装置で行うことが多。バドル翼は槽中心の回転軸の下部に平板状の羽根板を固着した構造のものであり、翼回転数を高くしてバドル翼の外端から半径方向に吐出される流体の流量を多くすることにより、流体が槽壁に衝突して上方および下方に回り、再び翼の箇所へ戻る循環流を生じさせて流体の混合を行う。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来最もよく使われている多段バドル翼による攪拌は、槽内の上下に不連続に位置する翼が引き起こす流れの相互干渉が原因となり、槽底部から液面までを1つの液流で循環させることが困難である。このような攪拌装置で晶析操作（冷却晶析、反応晶析、濃縮晶析）あるいは懸濁重合、乳化重合、塩析・酸析操作等を行う場合、粒子径、液滴径の制御が困難である。結晶等の固体粒子の浮遊、均一分散のためには比較的高速で翼を回転させる必要があり、攪拌翼による結晶粒子等の物理的破砕が生じ、微細な結晶（微粉）

が多く生成される。また、翼近傍が高剪断場となるため、粒子または液滴の形成過程において微細な粒径のものが多くなる。これらの微粉は後工程における脱水時のフィルタの目詰りおよび乾燥時の粉舞い等のトラブルの原因となる。また攪拌回転数を変化させて粒子径の制御を行う場合、翼近傍と槽壁付近での剪断力の差により粒子径分布が拡大する。さらに、大粒径の粒子を得るには低速回転での運転が必要となるが、従来のバドル翼では、固体粒子の分散不良、槽底部への沈降等により、粒子径の揃った大粒径粒子の液が得られにくいといった問題があった。

【0006】 また、従来の攪拌機による晶析操作、懸濁重合、モノマー脱揮槽、ポリマービーズの洗浄槽においては、払い出しスラリー液の濃度の変動が大きい。スラリー液を払い出して後工程の脱水工程へ送る場合、このスラリー濃度の変動は、脱水機の負荷に大きく影響を及ぼすため、均一な濃度での払い出しが必要である。従来のバドル翼では、払い出し時の液レベル変化でフローパターンが変わり、スラリーの分散状況が変化するので、均一な濃度での払い出しが困難である。脱水機的能力も、濃度変化時のピーク濃度に支配されるため、過剰な能力、設備が必要となる。

【0007】 晶析操作、懸濁重合、乳化重合、溶液重合の反応において、槽内壁面および攪拌軸や攪拌翼への付着物が発生する。従来のバドル翼では、翼近傍と槽壁付近の液流動状況が大きく異なるため、槽壁部の流動が悪化し、槽内壁への付着が助長される。特に、冷却晶析においては、槽外側のジャケットからの冷却により槽壁金属温度が低下するため、壁面部の流動低下により、金属面上での結晶核の発生、成長による結晶固着が見られる。このような付着が形成されると、ジャケットからの伝熱能力が著しく低下し、冷却時間の増大等プロセス面での悪影響が大となる。また、強剪断を嫌うABS樹脂等の乳化重合では、バドル翼近傍での剪断凝集による攪拌軸および翼への付着が見られる。さらに、酢ビ系の乳化重合に見られるような比較的高粘度系へのモノマー（低粘度）のフィードにおいては、液界面の巻き込み不良により、液面の軸部にモノマー滞りが生じ、異常重合物（ゲル化物）が生成され、これが攪拌軸に付着する。

【0008】 懸濁重合、乳化重合において、液中での凝集物が発生する。バドル翼では槽内剪断強さの分布が大きいため、強剪断場（翼付近）では剪断凝集によるフロックが、また翼から大きく離れた槽壁付近では混合不良による分子凝集が発生する。このフロックは反応終了後の払い出し時にストレーナ等で回収、除去する必要がある、運転操業上のデメリットは大きい。また懸濁重合での大粒径化においても、或る程度以下の回転数になると、固体粒子の分散不良により槽底部に凝集物が発生し、大粒径の粒子が得られない。

【0009】 溶液重合、クラムフォーマー、モノマー脱

揮槽、塊状重合において、エントレ（飛沫同伴）およびフォーミング（発泡）が発生する。一般に槽内液の溶剤を真空条件下で蒸発させる系では、脱揮速度を上げるため、極力高真空下で運転をする。しかし、バドル翼では気液界面の流動が悪く、蒸発量の増大につれてエントレおよびフォーミングが発生し、それ以上は蒸発量を上げられない。特に、溶液重合、塊状重合等の高粘度系では突沸現象が生じやすい。

【0010】塊状重合、溶液重合において高粘度系での脱揮速度が低下する。高粘度系では、バドル翼の場合、液面の更新速度が小さいため、気液界面からの脱揮速度が粘度の増大につれ、極端に低下する。特に、非ニュートン流体の場合（ポリマー系ではほとんどが非ニュートン性を示す）、翼取付け高さから液面が大きく離れると、翼からの循環流が液界面まで伝播せず、脱揮性能が低下する。

【0011】少量多品種によるバッチ処理操作およびモノマーの分流等、運転時に液量の増大が起こる操作において、液レベル変化に対応できない。従来の多段バドル翼の場合、液高さと翼の取付け高さの位置関係により、フローパターンが変化し、槽内の混合状況が液深により異なってしまう。また、コイル、ジャケットでの伝熱性能が液高さ方向で変化しているため、液面の変化に応じて伝熱能力が変化する。したがって安定した運転ができない。EO、POの付加反応等、初期仕込み量を極力少なくしたい系では、通常のバドル翼を用いては翼高さ以下の液量で運転できない。

【0012】モノマー滴下の酸化重合あるいは重合末期での各種添加剤の均一混合操作の場合、異粘度系での混合不良が生じる。従来の多段バドル翼では、上・下段で各々独立したフローパターンとなるため、槽内液高さ方向の液の入れ替えが悪くなる。特に、酢ビ系の乳化重合に見られるような高粘度流体への低粘度モノマーの連続フィードでは、低粘度液の高粘度液中への食い込みが弱く、フィード速度を落とさざるを得ない。また、重合末期での反応停止剤等の低粘度液（少量）の均一分散不良により、重合度のコントロール性が悪い。

【0013】水添反応あるいは塩素化反応の場合、気・液界面からのガス巻き込み性能の低下が見られる。密閉系でのガス吸収反応（水添反応等）では、反応後期は、気・液界面からのガス巻き込みが反応進行のポイントとなる。気相部の圧力が低下しない限り、ガスをフィードできないので、バドル翼のような界面からの巻き込み量の小さい翼ではほとんど反応が進行しなくなる。気・液界面付近に翼を取り付けても、上下の液循環が少ないため、液面付近のみのガス巻き込みとなり、効果は小さい。

【0014】生分解性ポリマー、バイオセルロース、熱可塑性エラストマー等、高粘度系の生成処理でのガス吸収性能が低下する。低粘度系のガス吸収で一般に使用さ

れるバドル翼、タービン型翼は、高粘度では翼部に大きな気泡滞りができ、翼が気泡の中で空回りするため、極端に動力が低下し、液の吐出性能が大幅に低下する。また、吐出性能低下による全体循環流の現象は、槽内上下のPH、濃度、温度のムラを発生させることになる。

【0015】PVA、酢酸セルロース、リグニン等の粉体溶解操作において、粉体溶解時のダマ（未溶解物）が発生する。粉体の溶媒中への直接投入において、母液の粘度が増大した場合、バドル翼では液界面の巻き込み流が弱いため、液面に投下された粉体が液中へ巻き込まれず高粘度流体面に積層してしまい、大きなダマを形成してしまう。形成されたダマは、流れの弱い槽壁内面に付着し、いつまでも溶解せずに残ってしまう。

【0016】固体（金属触媒）を用いたガス吸収反応において、固体触媒が破碎される。槽内に固体触媒を用いた場合、バドル翼の如き高速回転翼では、触媒が破碎され、活性を失ってしまう。比較的高価な金属触媒では、その再利用も重要視されており、破碎の少ない攪拌翼が要望されている。酵素等の担持体は寒天状の非常にやわらかい物が多く、バドル翼での高剪断攪拌では破碎されてしまう例が多い。

【0017】PS、PP等の懸濁、析出重合、高濃度晶析等の操作において、高濃度スラリーでの分散不良が発生する。例えばスラリー濃度が40～50wt%程度以上となると、液性状がシャーベット状となり、小形のバドル翼では翼部分のみが流動するのみで槽壁部が動かなくなる。液流動が翼付近のみで起こり、回転数を上げて空回りを起こし、動力増大、循環流の形成につながらない。

【0018】本発明は、攪拌槽の均一混合特性に優れた結合特殊翼が、単に均一混合性のみでなく、実際の攪拌運転において製品の性状、安定性および副生成物の低減等プロセス上の改善効果があることを見出し、この結合特殊翼を採用した攪拌装置によって従来のバドル翼では得られない性状の各種製品を得るのを可能とし、かつ、槽内付着物等の操業上の問題点をなくした攪拌処理方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明に係る攪拌処理方法は、豎形円筒攪拌槽の中心に槽外から回転可能な回転軸が配置され、該軸の下部に、該攪拌槽の底壁面と僅かな間隙をもって平板状のボトムバドルが装着され、該ボトムバドルの上側に、縦材と横材から成る格子翼が装着された攪拌機を用いて、被攪拌流体の混合、溶解、晶析、重縮合反応等の処理を行い、これらの処理に応じて前記被攪拌流体の粒子径、液滴径その他濃度等の制御を行うことを特徴とするものである。

【0020】

【実施例】次に、本発明を実施例について図面を参照しつつ説明する。本実施例による攪拌装置は、攪拌槽内中

心部に槽外から回転可能な攪拌軸を配設し、該軸に、槽底壁面に下端部を摺接させて槽底部に配置されるボトムバドルを装着し、前記攪拌軸のボトムバドルより上位部分に、アーム部分と該アーム部分に対して直角方向にのびるストリップから構成される格子翼を結合するとともに、前記攪拌槽の側壁面に下部から上部まで軸方向に沿う複数本の邪魔板を間隔をおき配設した構造を有している。この攪拌翼をここでは結合攪拌翼と称する。図1を参照してその具体的構造を説明すれば、図中1は円筒形攪拌槽で、該槽1内中心部には攪拌軸2が配設されている。攪拌軸2は、一端を槽底部に軸受3を介して支持され、かつ、他端を槽頂部上の駆動装置4にカップリング5を介して接続されている。

【0021】7は2枚バドルのボトムバドルで、攪拌軸2の下端部に装着されており、その下端部は攪拌槽1の底壁面に摺接している。なおボトム下端と槽底のクリアランスは槽内径の1~10%以内が好ましい。このため、このボトムバドル7は、従来公知のバドル翼と馬蹄型翼、アンカー型翼の両特性（吐出、剪断掻取り）、つまりバドル翼の液を半径方向に吐出する特性と、馬蹄型翼、アンカー型翼の壁面付着物を掻き取り、飛散、浮遊させる特性とを併せ備えている。

【0022】6は格子翼で、攪拌軸2のボトムバドル7より上位部分に装着されている。この格子翼6は、アーム部分8とストリップ9とから構成され、アーム部分8は槽径方向にのびる板棒状の2枚バドルであり、ストリップ9はアーム部分8と直角方向にのびる板棒状のものである。このため、格子翼6は、回転時、各構成部材端で液を剪断し細分化するとともに、各構成部材の後側で発生する微小の渦により前記細分化された液を混合する特性を備えている。

【0023】10は平板形の邪魔板で、攪拌槽1の側壁面に間隔をおき複数本配設されている。この邪魔板10は、攪拌槽1の側壁面下部から上部まで攪拌軸2方向に連続しており、ボトムバドル7から吐出された液を円運動させずに攪拌槽1上部まで上昇させる特性を備えている。なお、ここでは攪拌軸2を槽外から駆動するための駆動装置4を槽頂部側に設けた例につき説明したが、該装置4を槽底部側に設けてもよい。また、槽底部の軸受3は、製品の混入、付着等で問題がある場合は、外して軸受なしで運転することもできる。

【0024】この攪拌装置では、攪拌操作の中で注目操作（例えば混合、溶解、各種反応等）により、また所要容量により、その構成部材比が設定されるが、その主な作用は次に述べるとおりである。

【0025】格子翼6とボトムバドル7を回転させると、攪拌槽1内に満たされた液は、ボトムバドル7により槽底壁面への付着を阻止されつつ半径方向に吐出されて槽側壁面に衝突するとともに、邪魔板10により円運動を抑制されて槽上部へと上昇せられ、槽上部の側壁

側から中心側へ移動して攪拌軸2および格子翼6の最上段アーム部分8の近傍から下方へと移動し、ボトムバドル7の所へ戻る。かかる大きな循環流の中で、ボトムバドル7より上位に配置された格子翼6のアーム部分8とストリップ9により下降中の液が剪断細分化され、この細分化された液は、アーム部分8とストリップ9の後側に発生する微細渦に巻き込まれて混合される。また図示のごとく、ボトムバドル7は、攪拌槽1の底部に摺接配置されることにより、バドル翼と馬蹄型翼、アンカー型翼としての両作用を併有する。邪魔板10は、ボトムバドル7により槽側壁側に吐出された液が円運動しないで上昇流となるようその発生を促進する作用を有している。また、格子翼6のアーム部分8およびストリップ9は、ボトムバドル7および邪魔板10の働きで槽内を循環する液をその下降過程で細分化、混合する作用を有する。

【0026】次に、上述したボトムバドルと格子翼との結合攪拌翼を有する攪拌装置で各種の反応操作を行う場合の具体例を説明する。まず、晶析操作（冷却晶析、反応晶析、濃縮晶析）、懸濁重合、乳化重合、塩析・酸析操作を行う場合、粒子径、液滴径の制御が容易になされる。主な改善点として、（イ）低回転、低動力で固体粒子の浮遊が達成でき、前記結合攪拌翼による固体粒子への物理的破砕が少なく、高剪断場の解消により、微細粒子が減少する。これによって、後工程の脱水、乾燥時間が大幅に効率化された。（ロ）前記結合攪拌翼の回転変化が液全体の循環に直接影響するため、回転数の制御で粒子径の制御を容易に行い得る。また槽内剪断力の分布が小さいため、粒子径分布がピーク性をもつ。（ハ）低速回転運転が可能となり、大粒子の固体粒子が容易に得られる。

【0027】具体的な事例について説明する。固体粒子の浮遊については、晶析処理操作においても他の固・液攪拌処理と同様に析出終了時にはスラリー液となるため、析出した結晶粒子が均一分散となる操作条件を選定することが最低限必要である。ここでは、槽底に沈降させたイオン交換樹脂を用い、攪拌回転数を徐々に増大させて各動力値を測定することにより、浮遊開始速度の確認を行って分散特性を分析した。図2にスラリー液における従来翼B（傾斜バドル2段）と本発明に係る前記結合攪拌翼Aの回転数Nと単位消費動力Pvの関係を示す。図中の動力曲線が一度下降するポイントa、bが分散開始点である。動力下降の理由は、静止状態から攪拌を開始すると低回転では未だ粒子が槽底に沈降しているため、翼に固体粒子の摩擦抵抗がかかり、通常の均一液相の場合よりかなり高い動力値を示すものの回転数が更に上昇し、沈降粒子の浮遊が開始すると摩擦抵抗が急激に低下し、これによって動力が下降するためである。このポイントがマクロ的に見た浮遊開始点である。或る程度浮遊が安定した後は、通常の均一液相の場合と同様に

回転数の3乗に比例して動力は増大する。

【0028】図2からも明らかに、本発明に係る結合攪拌翼Aの場合、従来翼B（傾斜パドル型翼）の約1/2の動力・回転数（50rpm）で分散が開始することが分かる。この結合攪拌翼の低回転での分散性能の高さが、晶析操作における優位性の大きな要因となる。

【0029】次に、翼による固体粒子への物理的破碎、即ち生成結晶の破碎特性について検討した結果を述べる。実験に使用したバッチ式攪拌槽型晶析装置の例を図3に示す。槽本体11は、内径130mm、深さ151.2mmの亚克力製の水槽であり、この中に図1に例示した本発明に係る結合攪拌翼Aの攪拌槽1と平パドル2段の従来翼Bを持つ従来型攪拌槽12を配置し、各攪拌槽1、12内に平板バッフル13およびそれに近接させて温度計14を装着した。各攪拌翼A、Bの回転軸にそれぞれトルクメータ15およびモータ16を連結して回転させ、水槽内に冷却水管17から冷却水を導入するようにした。

【0030】実験に際し、水槽にて80°Cに昇温した温水にホウ酸を溶解し、15%水溶液とした。これを水槽に予め設置した攪拌槽1、12内に移し、設定回転数にて攪拌を行い、冷却水を通して攪拌槽壁より溶液の冷\*

\*却を行った。攪拌槽内が27°Cとなった所で一定時間保持し、その後攪拌を停止し、スラリー全量を吸引濾過した。得られた結晶を乾燥器で70°C、2時間乾燥した後、自動篩機にて得られた結晶の重量を測定した。条件により攪拌槽壁および付着したスラリーとして取り出せない結晶は掻き取り、乾燥後重量を測定した。

【0031】このような装置で従来翼Bと本発明の結合攪拌翼Aに対し、ホウ酸結晶のふるい分けしたものをを用いて両翼の破碎特性の確認を行った。確認の条件を表1（使用物の諸元）に示し、その結果を表2および図4、図5に示す。均一分散攪拌条件として回転数Nは本発明の結合攪拌翼の場合230rpm、従来翼の場合400rpm（両者の比は1:1.74）であり、単位消費動力Pvは本発明の攪拌翼で0.3kw/m<sup>3</sup>、従来の平パドル型2段翼で0.9kw/m<sup>3</sup>（両者の比1:3）とした。表2は18時間攪拌後の粒子径測定結果であり、図4は18時間後の本発明の結合攪拌翼の粒子径分布を、図5は同様に18時間後の従来翼の粒子径分布を示している。

【0032】

【表1】

	液体（水）	固体（ホウ酸、H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ）
比重〔-〕	1.0	1.49
粘度〔c. p〕	1.0	-
粒径〔μ〕	-	590~1000
溶解度〔wt%〕	-	4.65
仕込量〔g〕	1671	300
重量比〔wt%〕	85	15

【0033】

※ ※【表2】

粒径（μ）	本発明の結合攪拌翼（wt%）	従来の平パドル2段翼
590~1000	68.4	32.0（wt%）
420~590	30.4	41.6
297~420	0.1	1.2
297以下	2.2	12.1
乾固物	0	13.1
結晶粒子破碎度	31.6	68.0

【0034】攪拌条件は両翼ともホウ酸結晶が槽液中に均一分散し得るもので、室温にて18時間連続で保持した。得られた結晶は晶析と同様の手順で重量測定した。図4、図5で分かるように破線で囲まれた部分E、Fが翼により破碎された結晶であり、平パドルの結晶破碎は68%と非常に大きな値ではあるが、100μ以下の結晶がないので、晶析操作中に翼により破碎された結晶は

ほぼ無視してよい。

【0035】上述の実験条件で得られた種々の翼回転数におけるホウ酸の粒子径分布の例を図6（本発明翼の場合）、図7（従来翼の場合）に示し、またその実験結果を表3および表4に示す。これらの図から分かるように、回転数により粒子径の分布が変化し、回転数を低下させるにしたがって代表径が次第に大きくなり、分布幅



が広くなることが分かる。しかし、本発明の結合攪拌翼と従来翼との間にはピーク性に大きな差が出ているのが見られる。これは攪拌特性に起因する槽内均一性の差が\*

\* 出ている結果と判断される。  
【0036】  
【表3】

Run No.	1	2	3	4	5	6
回転数 (rpm)	400	300	200	150	120	100
粒径 ( $\mu$ )	297	363	473	488	572	627
単位消費動力 $P_v$ ( $\text{kw}/\text{m}^3$ )	1.32	0.62	0.17	0.08	0.05	0.03
混合時間 (sec)	1.1	1.5	2.3	3.2	4.2	5.1
槽壁付着	無	無	無	少量有	有	有
翼付着	無	無	無	無	微量有	有

【0037】

※ ※【表4】

Run No.	7	8	9	10	11	12
回転数 (rpm)	400	300	200	170	150	100
粒径 ( $\mu$ )	317	412	484	541	695	—
単位消費動力 ( $\text{kw}/\text{m}^3$ )	0.89	0.38	0.12	0.07	0.05	0.02
混合時間 (sec)	1.9	2.8	4.2	4.8	6.3	7.8
槽壁付着	無	有	有	有	多少有	過大
翼付着	無	無	少量有	有	有	有

【0038】晶析操作、懸濁重合、モノマー脱揮槽、ポリマービーズの洗浄槽において、払い出しスラリー液の濃度が均一化される。具体的な改善点は、(イ)槽底部からの吐出流が上下流形成の源となるため、液レベル変化に対してフローパターンが一定であり、スラリーの分散状況も変化しない。これによって払い出し開始から終了まで均一濃度での払い出しが可能となった。(ロ)後工程(脱水、乾燥)の機器コストのコンパクト化、小形化が図られる。

【0039】晶析操作、懸濁重合、乳化重合、溶液重合の反応において、槽内壁面および攪拌軸、攪拌翼への付着物の発生が低減する。具体的には、(イ)槽壁面に十分な上昇流が形成されるため、晶析および高粘度系での壁面付着物が減少する。(ロ)強剪断場の解消により、乳化重合での剪断凝集が減少した。(ハ)高粘度液へのモノマー(低粘度液)の連続フィードにおいても、液面からの強力な吸い込み流の形成により、モノマー滞りがなく、ゲル化物が攪拌軸に付着することがなくなった。

【0040】一般に乳化重合槽の運転に際してはフロックの発生が問題となるが、本発明による場合、懸濁重合、乳化重合において、液中での凝集物が生じない。具体的には、(イ)槽内剪断力の分布が均一となり、剪断凝集および分子凝集のフロック発生量が減少し、ストレーナの洗浄回数が極端に減少した。また(ロ)懸濁重合

時、大粒径化を図るため、回転数を下げても分散不良による凝集物の発生が見られなくなった。

【0041】図8は、高粘度系乳化重合でのフロック発生量を本発明の結合翼と従来翼の場合について比較して示した図である。図中、イは本発明翼による全フロック量、ロは従来翼(バドル型翼)による全フロック量、ハは本発明翼の場合の翼付着分のフロック量、ニは従来翼への付着分のフロック量を示している。例えば単位消費動力  $P_v = 0.5 \text{ kw}/\text{m}^3$  の条件で翼比較した場合、翼面積の小さなバドル型翼の方が、本発明の結合攪拌翼よりも翼への付着量が多く、剪断凝集によるフロックの発生を裏付ける結果となっている。また、最終的なフロックの発生量を比較した場合、本発明の翼による発生最小値はバドル型翼の最小値と比べて1/2以下に減少している。

【0042】溶液重合、クラムフォーマー、モノマー脱揮槽、塊状重合において、エントレ(飛沫同伴)およびフォーミング(発泡)が減少する。具体的には(イ)ボトムバドルからの強力な吐出流と上部格子部分で液上面付近まで攪拌効果を発揮できるため、液界面の流動性が向上し、エントレおよびフォーミングが減少する。また(ロ)高粘度系でも、速い流れを保有できるため、突沸等が抑制される。

【0043】塊状重合、溶液重合において高粘度系での



脱揮速度の増大が図られる。具体的には(イ)液表面の軸部に強い吸い込み流が形成されるため、液界面の更新速度が増大し、高粘度系でも良好な脱揮性能を示す。また(ロ)槽全体に広がった大形結合翼を用いるため、非ニュートン流体に対しても、均一な剪断を与えて液面部の見かけ粘度の増大を防止できる。

【0044】少量多品種によるバッチ処理操作およびモノマーの分流等、運転時に液量の増大が起こる操作において、液レベル変化に対し安定した運転が可能である。即ち

(イ)液深が変化しても、単位液量に与える消費動力 $P_v$ 値( $\text{kW}/\text{m}^3$ )が一定であり、フローパターンの変化も起らない。安定した混合状況を確認できる。

(ロ)槽壁部の液流速が一定であり、高さ方向での伝熱係数が安定していることにより、レベル変化でも安定した伝熱性能を示す。また(ハ)ボトムバドルが槽底部に近接しているため、少量からの運転開始が可能である。

【0045】図9は本発明の結合攪拌翼と従来のバドル翼の伝熱性能を比較した図である。Aは本発明に係る結合攪拌翼の場合、Bは平バドル2段の従来のバドル型翼、Cは平バドル1段の従来型翼の場合である。同じ単位消費動力 $P_v$ で本発明の攪拌翼の方が高い伝熱性能を示しているのが分かる。なお、水または水+固体のスラリー液でも本発明の攪拌翼の方が優れた伝熱性能を示す。図10はスラリー液の伝熱性能を本発明の結合攪拌翼Aと従来の傾斜バドル型3段翼Dとで比較したものである。バドル型翼はスラリー濃度が高くなる(レイノズル数 $Re$ が小となる)と、極端に伝熱性能が悪化する。これは高濃度スラリーでの分散不良が原因と考えられる。これに対し、本発明の結合攪拌翼では伝熱性能の低下は小さい。

【0046】モノマー滴下の酸化重合あるいは重合末期での各種添加剤の均一混合操作の場合、異粘系物質でも良好な混合が得られる。具体的には、(イ)液界面に強力な吸い込み流が生じるため、モノマーの連続フィードにおいてもフィード量を上げた運転が可能である。

(ロ)重合末期の分添液の均一化が速く、重合度のコントロールが容易である。

【0047】水添反応あるいは塩素化反応の場合、気・液界面からのガス巻き込み能力が高い。(イ)水添反応では気相部の $H_2$ 、滞りからの液中への巻き込み能力が高いため、気相部圧力が上昇することなく反応が短時間で完結する。また(ロ)単なる液界面の乱れのみでなく、槽内上下の液全体の循環が良好であり、この点からもガス巻き込みが良好となる。

【0048】特に水添反応槽の場合、攪拌による供給ガスの細分化および反応熱の除去が必要反応時間への重要因子とされ、従来よりその対策として攪拌強度のアップ(単位消費動力約 $3\sim 4\text{ kW}/\text{m}^3$ )、および多重コイル使用による伝熱面積増大等がなされてきた。しかし、

運転現場での実情としては、下部からフィードしたガスは回転翼により細分化され、液中へ吸収されるものの大部分は液界面から気相部へ抜け、気相部圧の上昇をもたらす。その結果、液界面からのガス再巻き込みによる気相部圧の低下を待たなければガスの追添ができなくなる。このような状況下においては、ガス吸収速度は液界面からの再巻き込みに大きく影響されることになる。各翼の気液界面からのガス巻き込みによる液側物質移動容量係数 $H_r$ の比較を図11に示す。ここでAは本発明の結合翼、Bは従来の平バドル2段翼、Tはタービン2段翼、Pは傾斜バドル型2段翼の場合である。液は水とし、消費動力 $P_v$ は $1\text{ kW}/\text{m}^3$ とした。ガス分散に適するといわれる多段タービン翼の場合、翼近傍でのガス微細化能力は充分あるものの、液面からの気相部ガス巻き込みに関しては、ほとんど期待できないことが分かる。

【0049】このような場合、ガス吸収速度の向上に関しては、いかに液面からのガス再巻き込み量を増大させるかにポイントが移行する。本事例では、翼形状を従来の多段タービン翼から本発明の結合攪拌翼へ替え、ガス再巻き込み量および伝熱効率を増大させることにより、反応時間および収率が著しく向上できた。図12に実機での従来翼の攪拌槽と本発明の結合攪拌翼の槽での運転時間の比較を示した。図12中イは本発明の結合攪拌翼の攪拌槽( $3\text{ m}^3$ 槽)、ロは従来の2段ディスクタービン翼の攪拌槽( $1\text{ m}^3$ 槽)の場合である。

【0050】生分解性ポリマー、バイオセルロース、熱可塑性エラストマー等、高粘度系の生成処理においてもガス吸収性能が向上する。即ち(イ)高粘度系においても、良好な全体循環流を形成できるので、翼部の気泡ダメージが解消され、高いガス吸収性を発揮する。(ロ)通気時でも、単位消費動力の低下が少なく、濃度の均一化が図れる。

【0051】PVA、酢酸セルロース、リグニン等の粉体溶解操作において、粉体溶解時のダマの防止が図られる。具体的には、(イ)液面部の強力な吸い込み流により、液面部に投下された粉体は瞬時に液中に巻き込まれ、翼格子部にて剪断を受ける。これによってダマの形成が最小限に抑えられる。(ロ)したがって流れの比較的弱い槽壁面部分にダマが溶解せずに残るといったことがなくなる。

【0052】固体(金属触媒)を用いたガス吸収反応において、固体触媒の破碎の危険が低減される。(イ)低回転での分散性能により、マイルドな攪拌が可能となり、金属触媒の寿命を延長できた。また(ロ)例えば寒天状の担持体および動物細胞においても、傷つけることなく分散、反応が可能になった。

【0053】固定化酵素を用いた加水分解反応にて、その担体の攪拌による物理的破碎状況を本発明と従来とで比較した例を挙げる。槽は平板2枚のバッフルを持つ平

底フラスコ槽、翼は3枚タービン1段の翼径50mmの従来翼と本発明の翼径42mmの結合攪拌翼で、回転数はいずれも60rpmとした。タービン翼の場合、翼近傍付近に強剪断場ができることにより担体の破砕が多く見られたが、本発明の翼では全体循環流の中を担体移動するため、破砕は少ない。

【0054】PS、PP等の懸濁、析出重合、高濃度晶析等の操作において、高濃度スラリーへの対応が容易で、良好な分散が確保される。(イ)ボトムバドルからの吐出流により、槽壁の堆積スラリーを崩すため、高濃度スラリーの使用濃度限界を向上させることができた。また(ロ)従来のバドル型翼に比べ、より高濃度まで空回り現象が発生しない。

【0055】次に、本発明による攪拌処理方法の適用プロセスの例を列記する。

#### 1. 重縮合(縮合重合)プロセス

(a) 6. 6ナイロン、PET、PCの重合および予備重合反応。

(b) PET、PCのエステル化反応。

(c) 芳香族ポリアミド、芳香族ポリイミド、ポリスルホン、PPO等。

#### 2. 重付加プロセス

(a) ポリウレタン(軟質、硬質)、エポキシ樹脂。

(b) ポリウレタン(熱可塑性、弾性繊維)。

#### 3. 付加縮合プロセス

(a) フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等。

#### 4. 付加重合

##### (4-1)塊状重合

(a) LDPE、PP、PS、PMMA、ABS、AS等。

##### (4-2)懸濁重合

(a) PVC、PS、EPS、HIPS、メタクリル樹脂、AS、フッ素樹脂(PTFE)。

(b) 吸水性ポリマー(デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体中和物、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体けん化物、アクリル酸-アクリルアミド共重合体、イソブチレン-マレイン酸共重合体)。

##### (4-3)乳化重合

(a) ABS、PVCペースト。

(b) SBR、NBR、CR。

(c) ラテックスの酸析、塩析槽。

(d) 酢ビ系エマルジョン(ポリ酢酸ビニルエマルジョン、酢酸ビニル-アクリル酸共重合エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル共重合エマルジョン)。

(e) アクリル系エマルジョン。

##### (4-4)溶液重合

(a) HDPE、L-LDPE、PP、EPDM。

(b) 合成ゴム(BR、IR、EPR、EPDM、SB

R)、IIR。

(c) ポリ酢酸ビニル。

#### 5. 開環重合

(a) 6-ナイロン、ポリアセタール、シリコン。

#### 6. 晶析操作

(a) ホウ酸、NaCl、NaClO<sub>3</sub>、NaCO<sub>3</sub>H、O、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Cl、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、ADP、アジピン酸、尿素、ナフタレン等。

#### 7. 熱可塑性エラストマー

(a) 塩ビ系エラストマー(TPVC)。

(b) オレフィン系エラストマー(TPO、EPDM)。

(c) スチレン系エラストマー(TPS、SBS、SIS、SEBS、SEPS)。

(d) ポリエステル系エラストマー(TPEE)。

(e) ウレタン系エラストマー(TPU)。

(f) ポリアミド系エラストマー(TPAE)。

#### 8. EO、POの付加反応、界面活性剤

#### 9. 溶解操作

(a) 酢酸セルロース粉体、リグニン粉体、PVA粉体、シリコーンゴム、BR、CMC。

#### 10. 培養操作

(a) バイオセルロース、生分解性ポリマー(ヒアルロン酸、ポリグルタミン酸ソーダ、キサンタンガム)。

#### 11. 脱水重縮合による生分解性ポリマー

(a) ポリヒドロキシカルボン酸。

【0056】本発明による結合攪拌翼を用いての攪拌処理により得られる製品例を以下に列挙する。

#### 1. 基礎原料

(1) エチレン (2) プロピレン (3) ブタジエン (4) 芳香族(BTX)。

#### 2. 中間原料

(1) アセトアルデヒド (2) 酢酸 (3) 酢酸エチル (4) 酢酸ビニル (5) PVA(ボパール) (6) EO(エチレンオキシド)、EG(エチレングリコール) (7) トリクロロエチレン (8) 1・1・1-トリクロロエタン (9) パークロロエチレン (10) 合成エタノール (11) オクタノール (12) ブタノール (13) IPA(イソプロピルアルコール) (14) PO(プロピレンオキシド) (15) PG(プロピレングリコール) (16) PPG(ポリプロピレングリコール) (17) AN(アクリロニトリル) (18) エピクロロヒドリン (19) フェノール (20) アセトン (21) ビスフェノールA (22) アクリル酸エステル (23) MIBK(メチルイソブチルケトン) (24) MEK(メチルエチルケトン) (25) 無水マレイン酸 (26) 無水フタル酸 (27) スチレンモノマー(SM) (28) MMAモノマー (29) パラキシレン(PX) (30) PTA/DMT (31) シクロヘキサン (32) カ

プロラクタム(CPL) (33) TDI(トリイレンジイソシアネート) (34) MDI(ジフェニルメタンジイソシアネート) (35) メタノール (36) ビスフェノールS。

### 3. 合成洗剤原料

(1) ノルマルパラフィン (2) 合成高級アルコール (3) アルキルベンゼン。

### 4. 合成繊維

(1) ポリエステル繊維 (2) アクリル繊維 (3) ナイロン繊維 (4) ポリプロピレン繊維 (5) ビニロン繊維 (6) ポリウレタン弾性繊維 (7) 炭素繊維。

### 5. 合成ゴム

(1) SBR, NBR (2) BR (3) IR (4) CR (5) IIR。 (6) EPM, EPDM (7) ラテックス。

### 6. 合成樹脂

(1) 塩化ビニル樹脂(PVC/VCM) (2) 塩化ビニリデン樹脂 (3) 低密度ポリエチレン (4) 高密度ポリエチレン (5) ポリプロピレン (6) ポリスチレン (7) ABS樹脂 (8) AS樹脂 (9) MBS樹脂 (10) MMA樹脂(PMMA) (11) ナイロン樹脂 (12) ポリ-4-メチルペンテン-1 (13) アイオノマー (14) 石油樹脂 (15) ポリウレタン (16) エポキシ樹脂 (17) 不飽和ポリエステル樹脂 (18) フェノール樹脂 (19) けい素樹脂 (20) ユリア樹脂 (21) メラミン樹脂。

### 7. エンジニアリングプラスチック

(1) ポリアミド樹脂 (2) ポリアセタール (3) ポリカーボネート (4) 変性ポリフェニレンエーテル (5) ポリブチレンテレフタレート (6) ポリテトラフルオロエチレン (7) ポリフェニレンスルフィド (8) ポリスルホン (9) ポリエーテルイミド (10) ポリエーテルスルホン (11) ポリエーテルエーテルケトン (12) ポリイミド (13) フッ素樹脂。

### 8. ポリマーアロイ

(1) PA/PPE (2) PA/エラストマー (3) PA/PO (4) PA/ABS (5) POM/エラストマー (6) PC/ABS (7) PC/PBT (8) PC/PET (9) PC/PMMA (10) PBT/ABS (11) PBT/PET (12) PBT/PPE (13) PPE/HIPS。

### 9. 熱可塑性エラストマー

(1) スチレン系 (2) 1, 2-PB系 (3) オレフィン系 (4) ウレタン系 (5) エステル系 (6) アミド系 (7) 塩素化PE系 (8) PVC系 (9) ポリフルオロカーボン系 (10) その他のTPE。

### 10. 無機化合物

(1) 亜ヒ酸 (2) アンモニウムミョウバン (3) 亜硫酸ナトリウム (4) 塩化アンモニウム (5) 塩化カリウム (6) 塩化カルシウム (7) 塩化銀 (8) 塩化コバルト (9) 塩化ストロンチウム (10) 塩化セシウム (11) 塩化第二水銀 (12) 塩化第一水銀 (13) 塩化第二鉄 (14) 塩化第一鉄 (15) 塩化タリウム (16) 塩化ナトリウム (17) 塩化ニッケル (18) 塩化バリウム (19) 塩化マグネシウム (20) 塩化ルビジウム (21) 塩素酸カリウム (22) 過塩素酸ナトリウム (23) 黄血塩 (24) 過マンガン酸カリウム (25) クロム酸カリウム (26) クロムミョウバン (27) 臭化カリウム (28) 臭化鉛 (29) 臭化ナトリウム (30) 重クロム酸カリウム (31) 重炭酸カリウム (32) 重炭酸ナトリウム (33) 硝酸アンモニウム (34) 硝酸亜鉛 (35) 硝酸カリウム (36) 硝酸銀 (37) 硝酸ストロンチウム (38) 硝酸タリウム (39) 硝酸第二銅 (40) 硝酸ナトリウム (41) 硝酸鉛 (42) 硝酸バリウム (43) 水酸化カリウム (44) 水酸化カルシウム (45) 水酸化ナトリウム (46) 水酸化バリウム (47) 赤血塩 (48) 炭酸カリウム (49) 炭酸ナトリウム (50) チオ硫酸ナトリウム (51) ホウ酸 (52) ホウ砂 (53) ミョウバン (54) ヨウ化カリウム (55) ヨウ化ナトリウム (56) 硫酸アルミニウム (57) 硫酸アンモニウム (58) 硫酸亜鉛 (59) 硫酸カリウム (60) 硫酸カドミウム (61) 硫酸カルシウム (62) 硫酸第一鉄 (63) 硫酸銅 (64) 硫酸ナトリウム (65) 硫酸ニッケル (66) 硫酸マグネシウム (67) リン酸ナトリウム( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) (68) リン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) (69) リン酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )。

### 11. 有機化合物

(1) 安息香酸 (2) コハク酸 (3) シュウ酸 (4) 酒石酸 (5) ブドウ酸 (6) ピクリン酸 (7) フェノール (8) ショ糖 (9) 酢酸ナトリウム (10) 酢酸カルシウム。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、垂直円筒攪拌槽の中心に槽外から回転可能な回転軸が配置され、該軸の下部に、該攪拌槽の底壁面と僅かな間隙をもって平板状のボトムパドルが装着され、該ボトムパドルの上側に、縦材と横材から成る格子翼が装着された攪拌機を用いて、被攪拌流体の混合、溶解、晶析、重縮合反応等のプロセス処理を行うことにより、以下の効果が発揮される。

【0058】(1) 低消費動力で、かつ、短時間で均一混合を達成できる。

- (2) 広範囲な粘度の流体に対応可能である。
- (3) 粒子径、液粘径の制御が容易となり、粒子径分布のピーク化および大粒子径化が可能となる。
- (4) スラリー払い出し時の濃度の安定化がもたらされる。
- (5) 槽内壁面、攪拌軸および攪拌翼への槽内処理物の付着が低減する。
- (6) 液中凝集物の発生が低減する。
- (7) エントレ（飛沫同伴）およびフォーミング（発泡）の発生が防止される。
- (8) 高粘度の脱揮速度が向上する。
- (9) 液レベル変化への対応が容易である。
- (10) 異粘系での均一混合化が達成される。
- (11) 気・液界面のガス吸収能および高粘度流体のガス吸収能が向上する。
- (12) 粉体溶解時のダマ防止を図ることができる。
- (13) 攪拌翼による固体触媒の破碎防止が可能である。
- (14) 高濃度スラリーの分散性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法を実施するのに使用される攪拌装置の一例を示す概略的な断面斜視図である。

【図2】従来翼と本発明の結合攪拌翼の回転数と消費動力の関係を示した図である。

【図3】生成結晶の破碎特性を調べる実験に使用したバッチ式攪拌槽型晶析装置を示す図である。

【図4】本発明による結合攪拌翼による粒子径分布を示した図である。

\*

\*【図5】従来翼による粒子径分布を示した図である。

【図6】本発明翼を用いた場合の種々の翼回転数におけるホウ酸の粒子径分布を示す図である。

【図7】従来翼を用いた場合の種々の翼回転数におけるホウ酸の粒子径分布を示す図である。

【図8】高粘度系乳化重合でのフロック発生量を本発明の結合攪拌翼と従来翼の場合について比較して示した図である。

【図9】本発明の結合攪拌翼と従来のパドル型翼の伝熱性能を比較した図である。

【図10】スラリー液の伝熱性能を本発明の結合攪拌翼と従来の傾斜パドル型3段翼とで比較して示した図である。

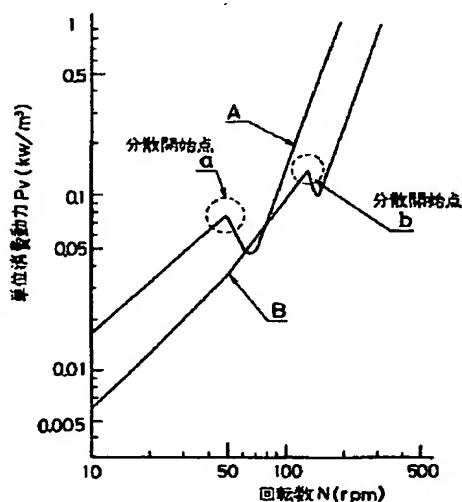
【図11】各翼の気液界面からのガス巻き込みによる液側物質移動容量の比較図である。

【図12】従来槽と本発明の結合攪拌翼の槽での運転時間を比較した図である。

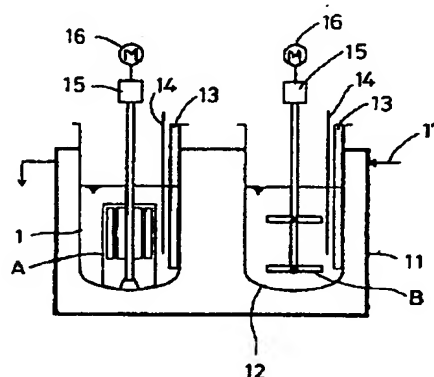
【符号の説明】

- 1 攪拌槽
- 2 攪拌軸
- 3 軸受
- 4 駆動装置
- 5 カップリング
- 6 格子翼
- 7 ボトムパドル
- 8 アーム部分
- 9 ストリップ
- 10 邪魔板

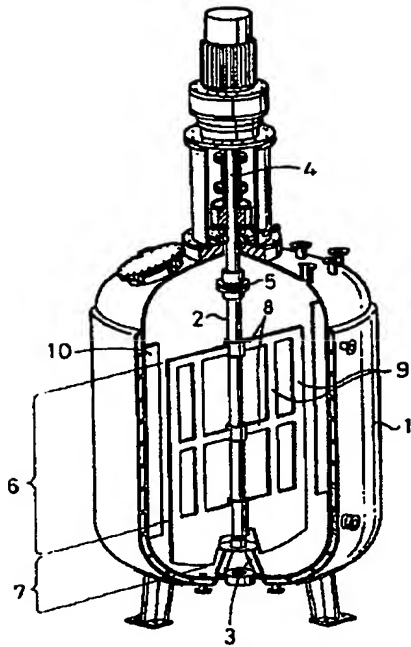
【図2】



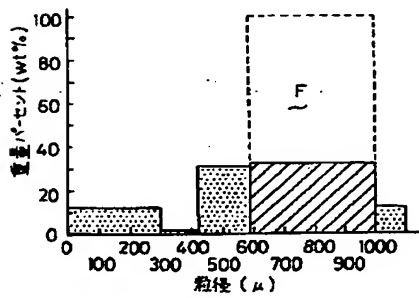
【図3】



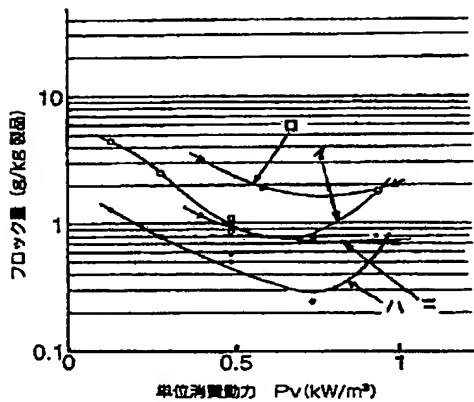
【図1】



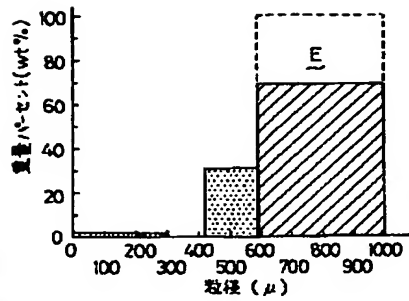
【図5】



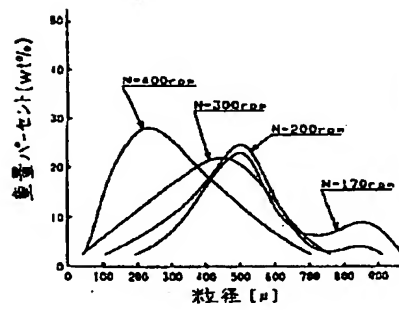
【図8】



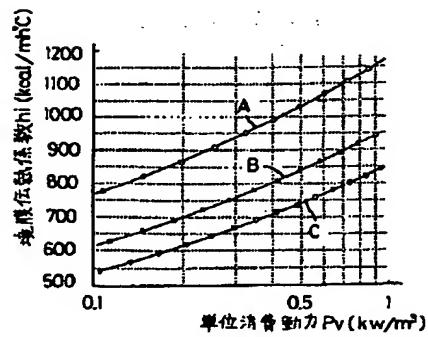
【図4】



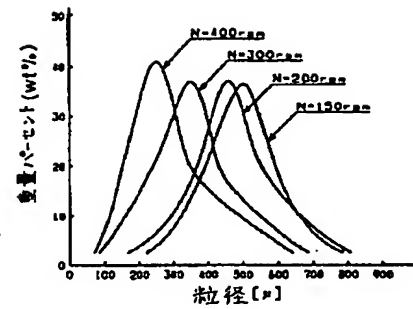
【図7】



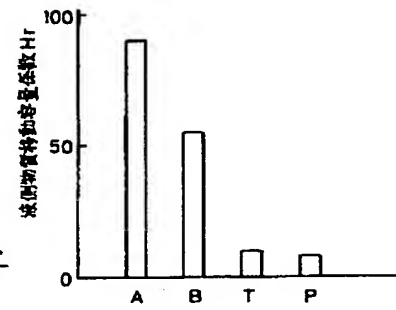
【図9】



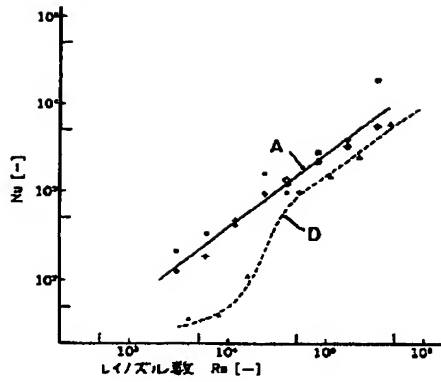
【図6】



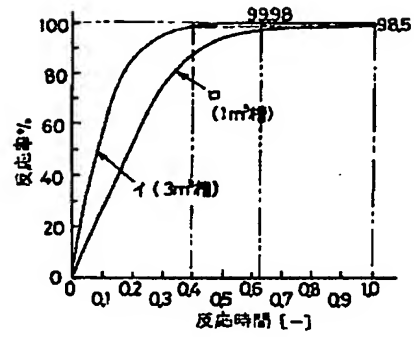
【図11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 8 F 2/00

C 0 8 G 85/00

識別記号

MDB

NVC

片内整理番号

F I

C 0 8 F 2/00

C 0 8 G 85/00

MDB

NVC

技術表示箇所

USPS EXPRESS MAIL  
EV 636 851 9.16 US  
MAR 24 2006

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**